

**Воронежский государственный медицинский университет
им. Н.Н.Бурденко**

кафедра Химии

**Зав. кафедрой д.х.н., профессор
Пономарева Наталия Ивановна**



Дисциплина: Химия

Лектор: к.х.н., доцент

Рябинина Елена Ивановна

Простые правила





Сванте Август
Аррениус
1859-1927



Фридрих
Вильгельм
Оствальд
1853-1932

Учение о растворах

Из списка Нобелевских лауреатов

- 1901 г. – Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Аррениус – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Оствальд – закон разведения
- 1925 г. – Зигмонди – коллоидная химия



Якоб Хендрик
Вант-Гофф
1852-1911



Рихард Адольф
Зигмонди
1865-1929

Раствор - гомогенная (однородная), устойчивая система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов.

Компоненты раствора

Растворитель

Компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора, а при одинаковом агрегатном состоянии компонентов находится в избытке.



Растворенное вещество

вещество, равномерно распределенное в растворителе в виде молекул или ионов



Способы выражения состава растворов

Состав раствора количественно характеризуется множеством показателей. Вот некоторые из наиболее важных:

А. Концентрации (размерные величины)

1. *Молярная концентрация (молярность)* – количество молей растворенного вещества в *литре раствора*. [моль/л]

Подробнее о способах выражения состава растворов и связи между ними вы познакомитесь на лабораторных занятиях

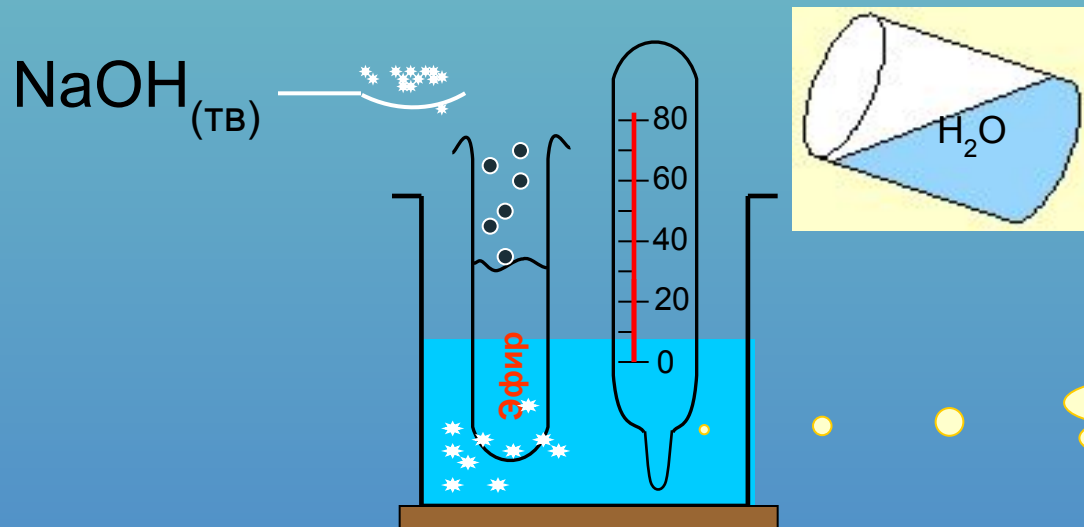
1. *Мольная доля* – отношение числа молей растворенного компонента к общему числу молей раствора.
2. *Массовая доля* – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора.
3. *Объемная доля* (для смесей газов и растворов ж-ж) – отношение объема растворенного компонента к сумме объемов растворителя и растворенного вещества *до начала процесса растворения*.

Доли могут быть выражены и в процентах.

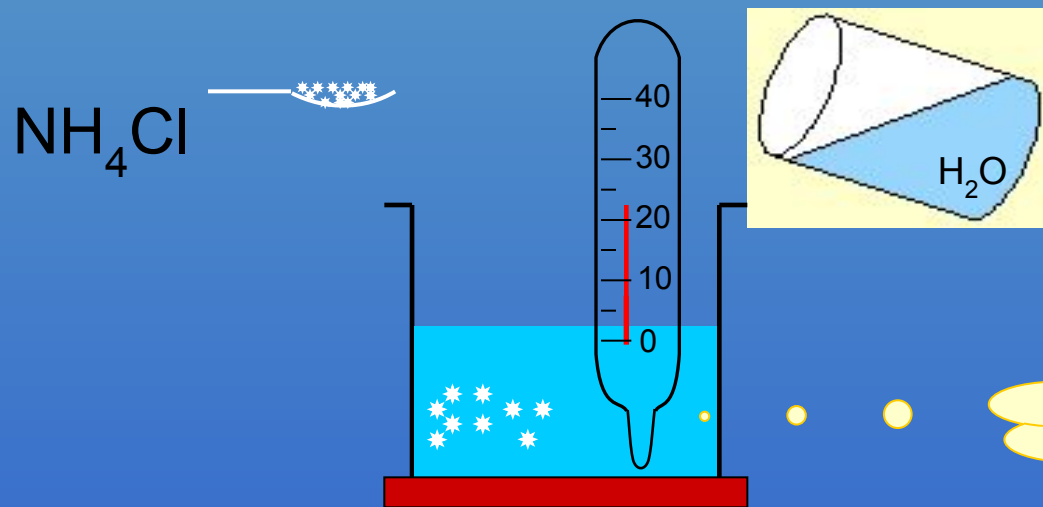
Растворение – физико-химический процесс, где происходит взаимодействие между частицами, образующими раствор, и равномерное распределение частиц.



Тепловые эффекты растворения

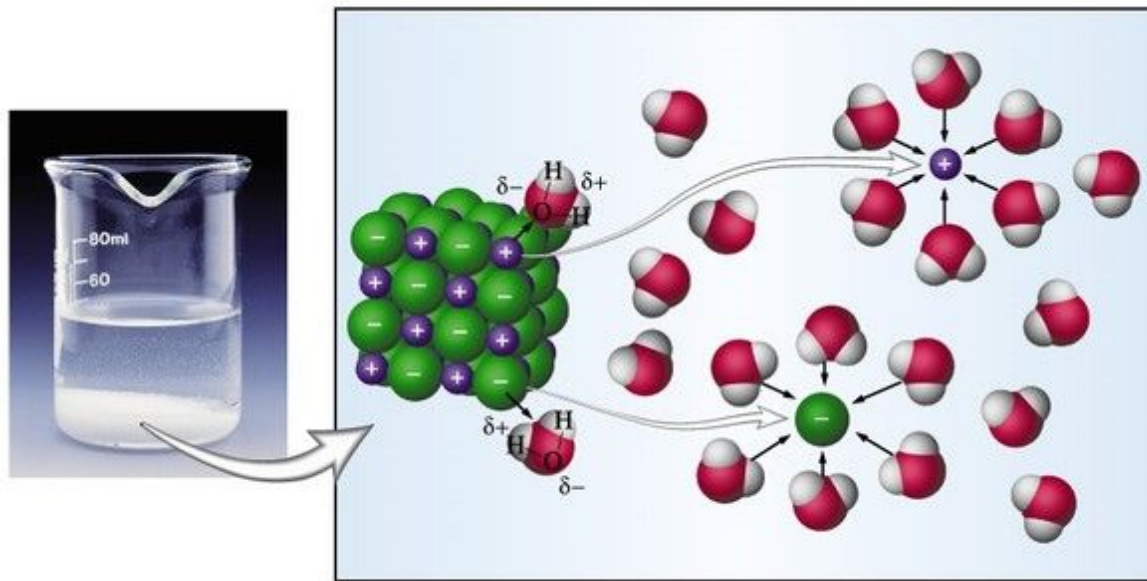


Экзотермическая
 $Q > 0$, $\Delta H < 0$



Эндотермическая
 $Q < 0$, $\Delta H > 0$

Стадии растворения кристаллических веществ в воде:



1. Разрушение кристаллической решетки. Происходит с поглощением теплоты, т.е. $\Delta H_1 > 0$;
2. Взаимодействие частиц вещества с молекулами воды - гидратация. Происходит с выделением теплоты, т.е. $\Delta H_2 < 0$.

Суммарный тепловой эффект: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Факторы, влияющие на растворимость

1. Природа веществ

«Подобное растворяется в подобном»
Вещества с ионным типом хим. связи лучше растворяются в полярных растворителях, неполярные вещества — в неполярных.

2. Температура

Растворимость твердых веществ (как правило) увеличивается при повышении температуры, а у газов падает.

Температура жидкости, °С	O ₂	CO ₂	H ₂ S
0	69.5	3350	7070
20	43.4	1690	3850
40	30.8	970	2360
60	22.8	580	1480
80	13.8	-	765

Примечание. При температуре жидкости 100 °С и выше газы отсутствуют.

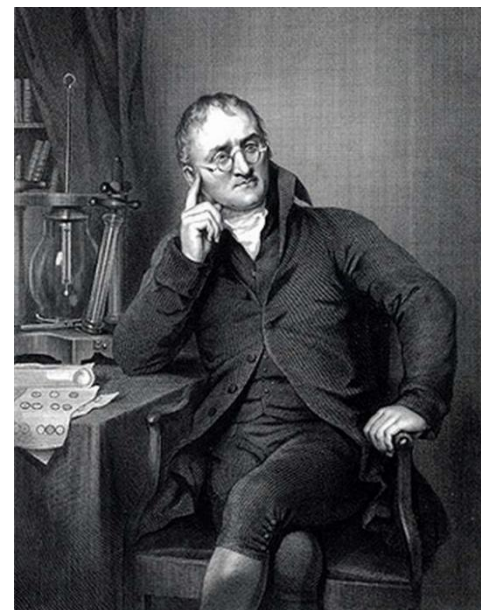
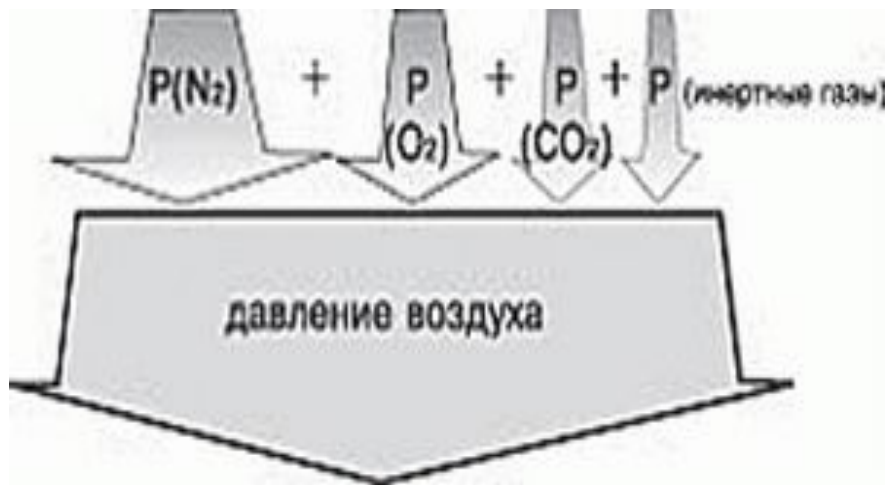
3. Давление (для газов)



Растворимость газов увеличивается при повышении давления.

Закон Дальтона:

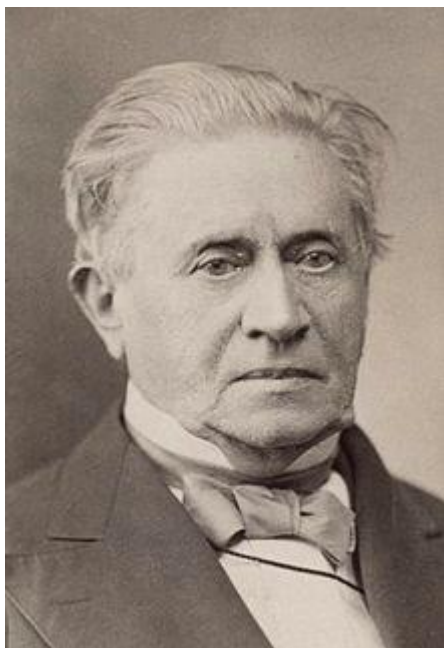
Растворимость каждого из компонентов газовой смеси при $T = \text{const}$ пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси.



Джон Дальтон
(1766-1844)

$$P_{\text{газа}} = \frac{P_{\text{смеси}} \cdot c(\%) }{100\%}$$

Для воздуха: $P_{\text{атм}} = 760$ мм.рт.ст.; $C(\text{O}_2) = 20,9\%$;
 $P(\text{O}_2) = 159$ мм.рт.ст.



Джозеф Генри
(1797-1878)

Закон Генри:

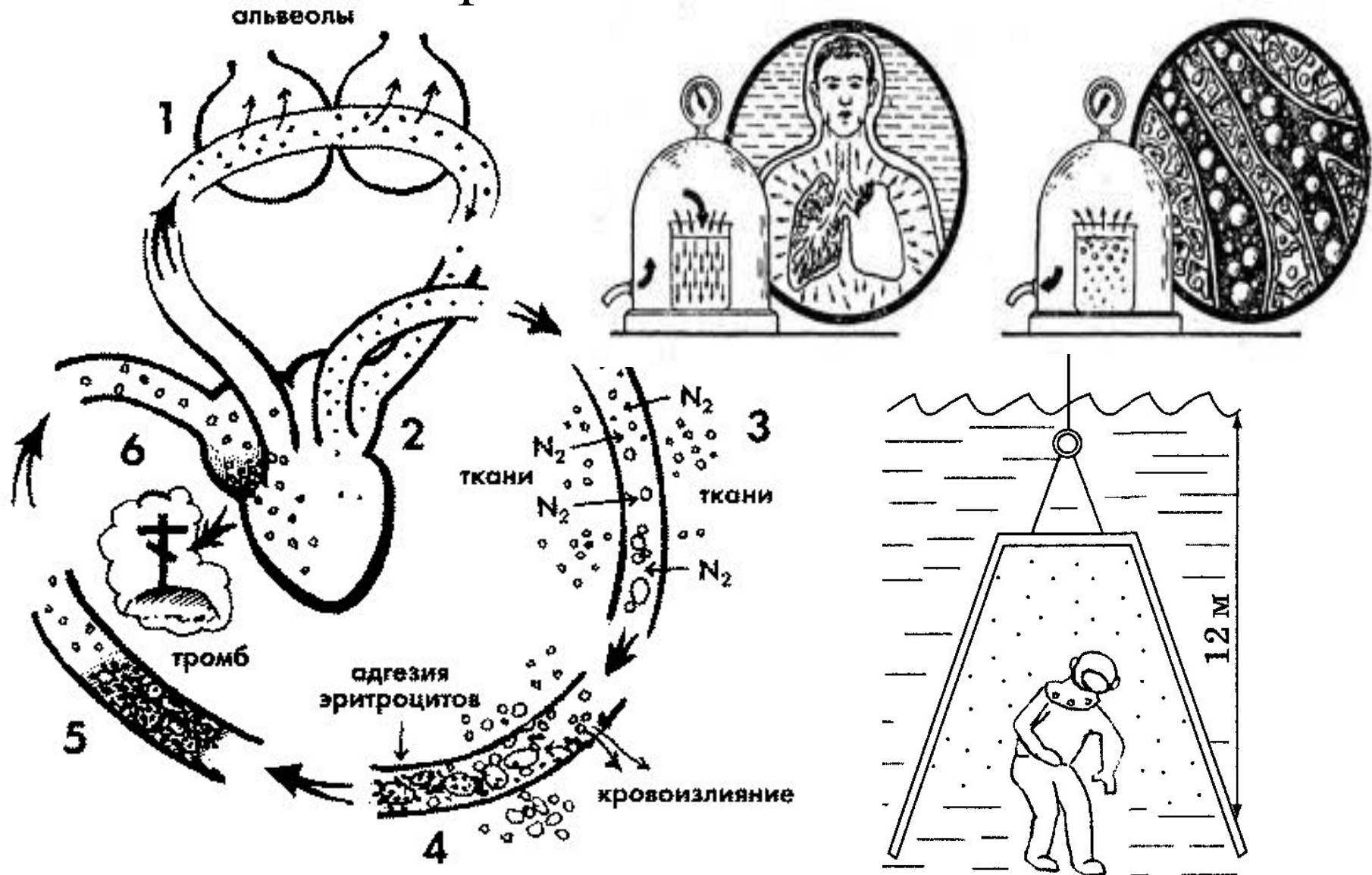
*Растворимость (концентрация)
газа в жидкости при $T = \text{const}$
пропорциональна парциальному
давлению этого газа над
раствором:*

$$S = k \cdot p^0$$

S — растворимость (г/л),
 k — константа растворимости,
 p^0 - парциальное давление газа.

Значение закона Генри.

1. Объясняет причины кессонной болезни.



2. Объясняет причины горной гипоксии.
3. Обосновывает применение барокамер.



Системы общей и местной кислородной терапии открытых ран. Основа действия — циклическое повышение давления увлажненного кислорода, за счет чего увеличивается градиент тканевой диффузии кислорода. Подавляется не только рост анаэробной инфекции — усиливается синтез коллагена, ангиогенез, значительно улучшается работа лейкоцитов. Барокамера применяется для лечения язв, ожогов, обморожений, последствий синдрома длительного сдавления, гангрен, некоторых гипоксий.

4. Электролиты (для газов)



Сеченов И.М.
(1829-1905)

Закон Сеченова

Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов:

$$\lg \frac{S_0}{S} = k \cdot C$$

где S и S_0 – растворимость газа в растворе электролита и в чистом растворителе,
 k – константа Сеченова,
 C – концентрация раствора электролита.

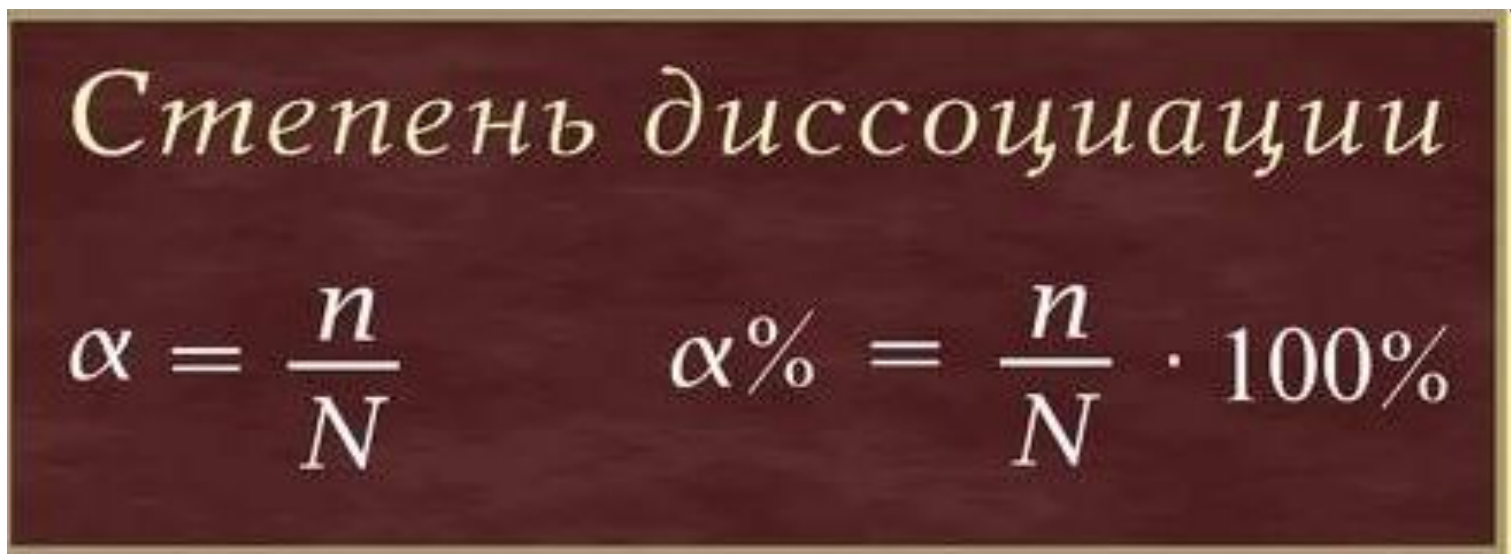
Растворы электролитов

- ***Электролитами** называются вещества, расплавы и растворы которых содержат подвижные ионы и проводят эл. ток.*
- *Явление распада вещества на составляющие их ионы называется **электролитической диссоциацией**.*

Теория электролитической диссоциации Аррениуса
– это теория растворов слабых электролитов

Полнота распада (сила электролита) характеризуется 2 количественными величинами – **степенью и константой диссоциации**.

Степень диссоциации (α) - отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу растворенных молекул (N):



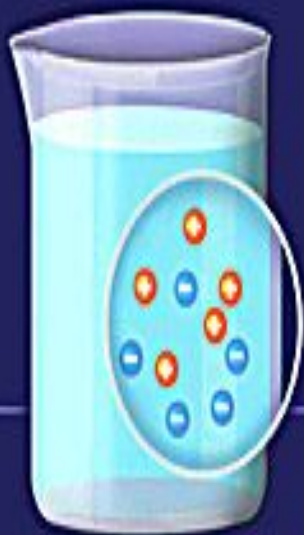
Степень диссоциации

$$\alpha = \frac{n}{N} \qquad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

В зависимости от α электролиты условно делят на:

$30\% < \alpha \approx 100\%$

Сильные



Все соли; кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4); щелочи

$3\% \leq \alpha \leq 30\%$

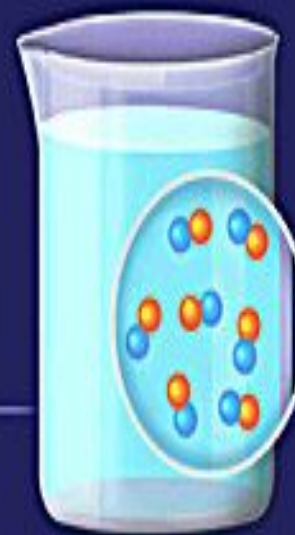
Средней силы



Кислоты: H_2SO_3 , HF , H_3PO_4

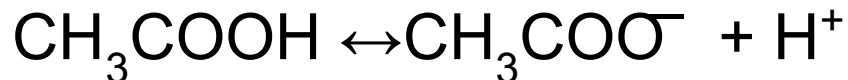
$\alpha < 3\%$

Слабые



Кислоты: H_2S , H_2CO_3 , CH_3COOH ; H_2O ; NH_4OH

- Электролитическая диссоциация слабых электролитов, является обратимой реакцией, например:



- Константу равновесия такой реакции можно выразить уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{д}}$$

- Константу равновесия применительно к реакции диссоциации называют **константой диссоциации** ($K_{\text{д}}$).



Сванте Август
Аррениус

На практике используют показатель константы диссоциации (pK):

$$pK = -\lg K_{\text{д}}$$

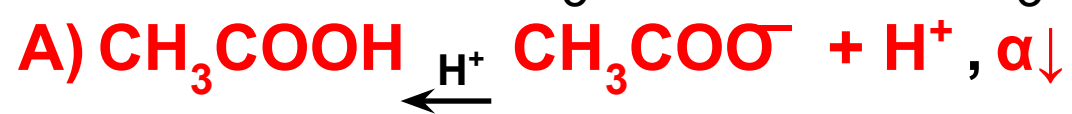
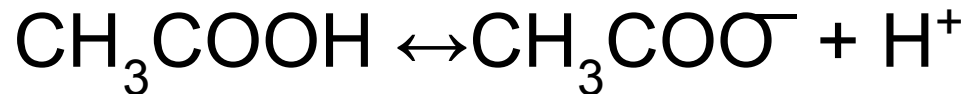
Чем больше pK , тем слабее электролит.

Константы диссоциации некоторых кислот

Название	Формула	K_a	pK_a
Фтористоводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Маслянная	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Аминоуксусная	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Фенол	C_6H_5COOH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0

Факторы, влияющие на α и K_d :

- природа электролита и растворителя: чем полярнее хим. связь в молекуле электролита и растворителя, тем выше значение α и K_d .
- концентрация электролита ($\uparrow C, \alpha \downarrow$ (з-н Оствальда))
- температура ($\uparrow t, \alpha \uparrow$ и $K_d \uparrow$)
- наличие одноименных ионов



Связь константы диссоциации и степени диссоциации (закон разведения Оствальда)



Вильгельм Фридрих
Оствальд

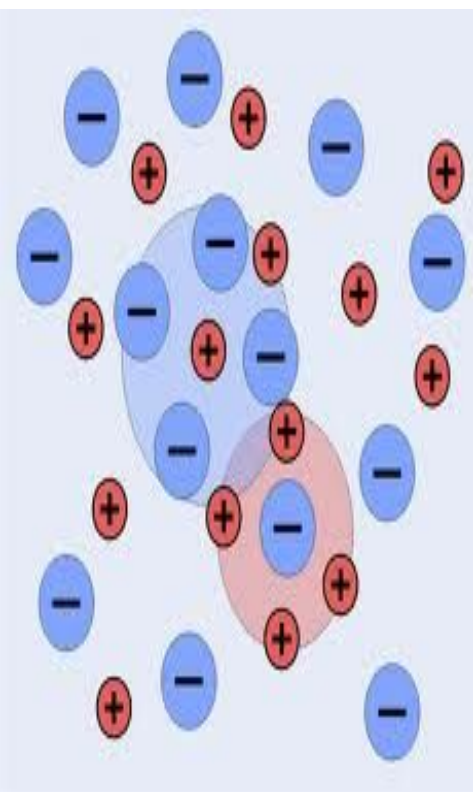
$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

для слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и $(1 - \alpha) \rightarrow 1$, тогда:

$$K_{дис} = \alpha^2 \cdot C$$

Теория растворов сильных электролитов (1923 г., Дебай, Хюккель)

1. Сильные электролиты диссоциируют полностью, т.е. $\alpha \approx 1$, молекул электролита нет. Поэтому α и K_d к сильным электролитам неприменимы.



2. При увеличении концентрации число ионов в растворе увеличивается, сила взаимодействия их между собой и с растворителем возрастает, что приводит к снижению подвижности ионов и создает эффект уменьшения их концентрации.

Количественно влияние межоионного взаимодействия характеризуют:

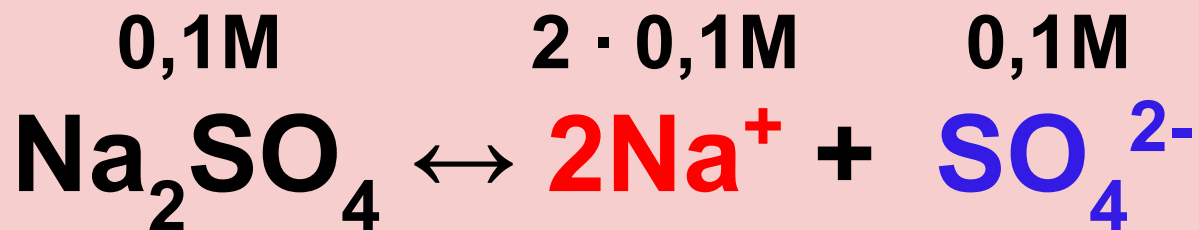
Активность иона (а) — эффективная концентрация иона;

Коэффициент активности (γ) - мера отклонения активности иона от его истинной концентрации.

$$a = C \cdot \gamma$$

- В разбавленных растворах $\gamma = 1$, тогда $a = C$.
- Коэффициент активности иона (γ) зависит:
 - ✓ температуры;
 - ✓ общей концентрации всех ионов в растворе (ионной силы раствора — ввел Г.Льюис)

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1\text{M}$$



$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3 \text{ моль/л}$$

Уравнение Дебая-Хюккеля устанавливает связь
между γ и I

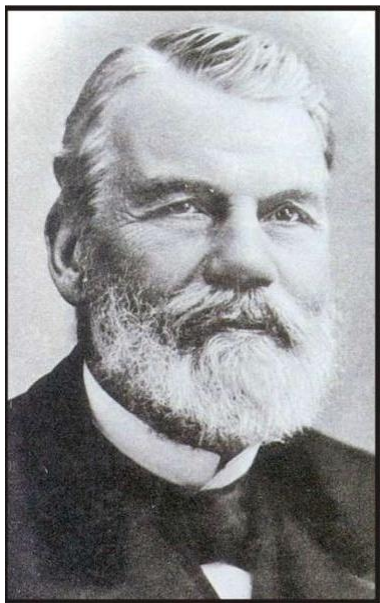
$$\lg \gamma = -0,5 \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$$

Коллигативные свойства растворов

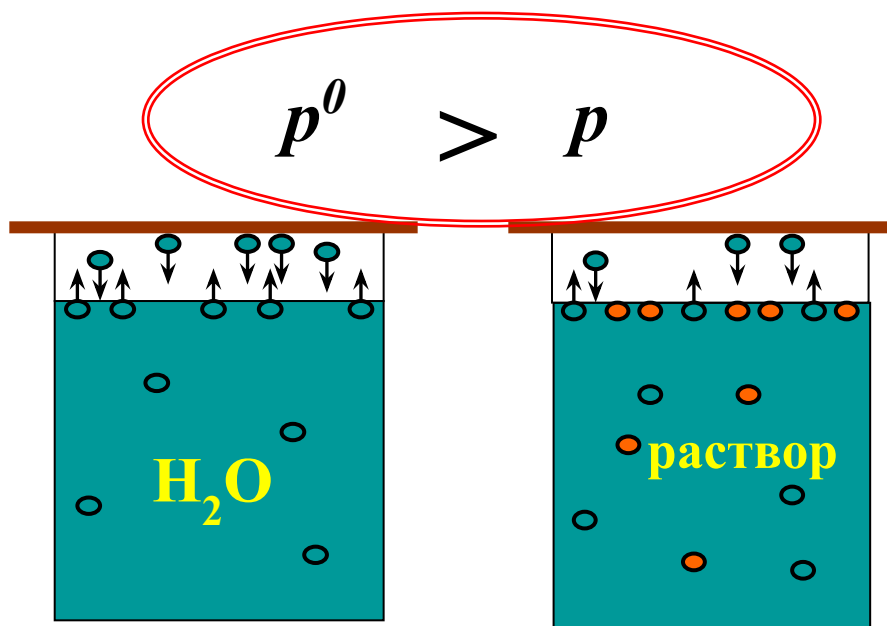
Определяются только числом растворенных частиц, а не их природой

1. Давление пара над раствором.
2. Понижение температуры замерзания.
3. Повышение температуры кипения.
4. Осмотическое давление.

Давление насыщенного пара (ДНП) над раствором



Франсуа Мари Рауль



Закон Рауля: $X(H_2O) = 1$ $X(H_2O) + X(в-ва) = 1$
давление насыщенного пара
растворителя над раствором (p) прямо
пропорционально давлению пара над чистым
растворителем (p^0), умноженному на его мольную долю:

$$p = p^0 \cdot X(H_2O)$$

Вторая формулировка закона Рауля:

относительное понижение давления насыщенного пара растворителя (p^0) над раствором (p) пропорционально мольной доле (X) растворенного вещества:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = X(v - va)$$

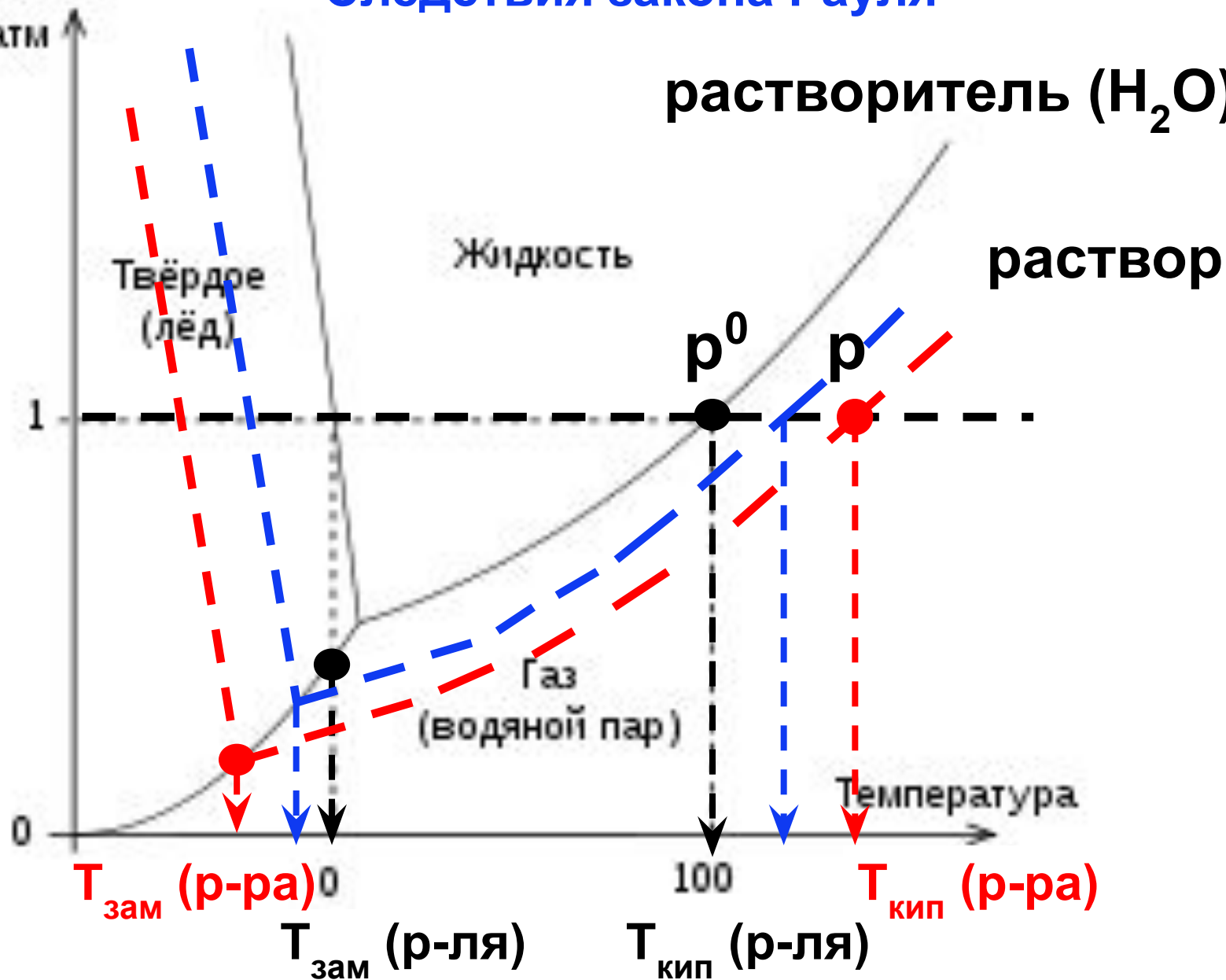
Зависимость температуры кипения воды от давления

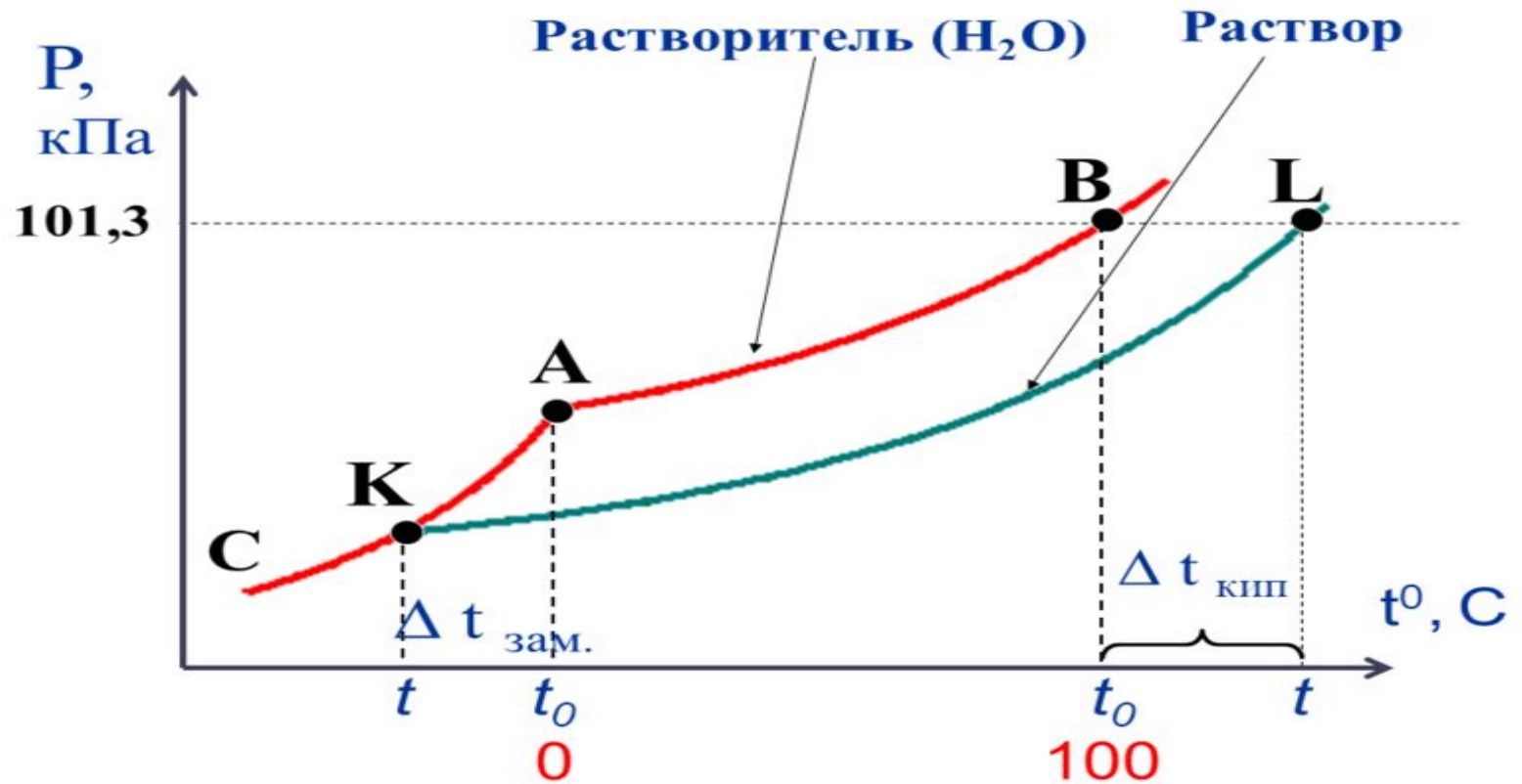
Р (атм)		Т °С	
0.01	6.698	1.5	110.79
0.02	17.20	2.0	119.62
0.04	28.64	2.5	126.79
0.1	45.45	3.0	132.88
0.2	59.67	4.0	142.92
0.3	68.68	5.0	151.11
0.4	75.42	6.0	158.08
0.5	80.86	7.0	164.17
0.6	85.45	8.0	169.61
0.7	89.45	9.0	174.53
0.8	92.99	10.0	179.04
0.9	96.18	20.0	211.38
1.0	99.09	25.0	222.90
1.033	100.0	50.0	262.70
		100.0	309.53

Давление
 P , атм

Следствия закона Рауля

растворитель (H_2O)





Растворы кипят при более высоких температурах

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}(\text{р-ра}) - T_{\text{кип}}(\text{р-ля}),$$

замерзают при более низких

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}(\text{р-ля}) - T_{\text{зам}}(\text{р-ра})$$

Понижение **Т_{зам}** и повышение **Т_{кип}** растворов пропорционально моляльности раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m,$$

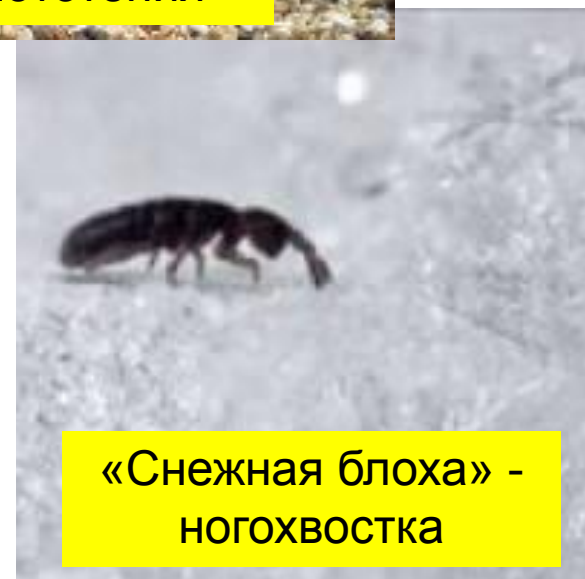
$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot C_m,$$



Мраморная нототения

$K_{\text{кр}}$ – криоскопическая постоянная,
 $K_{\text{эб}}$ – эбулиоскопическая постоянная,
 C_m – моляльность раствора (моль/кг).

Для H_2O : $K_{\text{кр}} = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$,
 $K_{\text{эб}} = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$.



«Снежная блоха» -
ногохвостка

Криоскопические и эбулиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	K
Вода, H_2O	100	0,52	0	1,86
Бензол, C_6H_6	80,1	2,53	5,5	5,12
Хлороформ, CHCl_3	61,7	3,63	-63,5	4,70
Сероуглерод, CS_2	46,2	2,34	-111,5	3,83
Тетрахлорид углерода, CCl_4	76,5	5,03	-23	30

ЭТИ КОНСТАНТЫ ЗАВИСЯТ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

при $C_m = 1$ моль/кг; $K_{\text{кр}} = \Delta T_{\text{зам}}$; $K_{\text{эб}} = \Delta T_{\text{кип}}$.

В растворах электролитов число частиц больше из-за диссоциации. Вант-Гофф ввел поправочный

изотонический коэффициент (i),

который учитывает диссоциацию электролитов.

$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1)$$

↙
степень
диссоциации

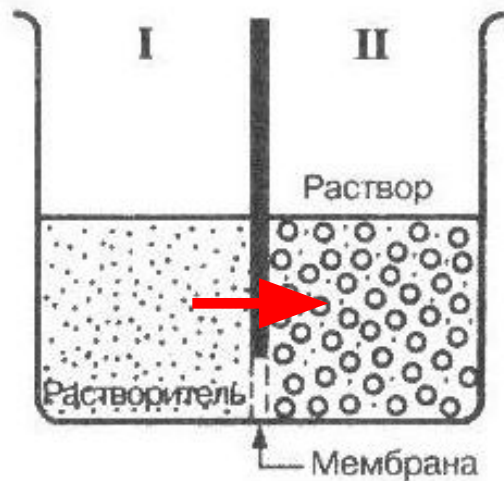
↘
число частиц
из 1 молекулы

Изменение температуры кипения и замерзания для растворов **электролитов** рассчитывается с учетом изотонического коэффициента (i) по уравнениям:

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{кр}} \cdot C_t$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{эб}} \cdot C_t$$

Осмос. Осмотическое давление



Осмос — односторонняя диффузия воды через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.



Осмотическое давление (π) — минимальное гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить осмос.



Закон Вант-Гоффа:

– для растворов неэлектролитов

$$\pi = C_m \cdot R \cdot T, [\text{кПа}]$$

– для растворов электролитов

$$\pi = i \cdot C_m \cdot R \cdot T, [\text{кПа}]$$

C_m - молярная концентрация (моль/л),

R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К),

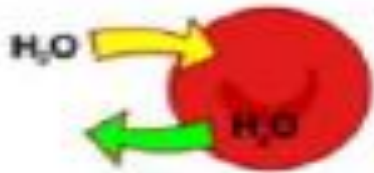
T – температура (К),

i - изотонический коэффициент.

В организме осмотическое давление должно быть постоянным (изоосмия):

$$\pi_{\text{(плазмы)}} = 7,7 \text{ атм} = 740-780 \text{ кПа} = 280-310 \text{ мОсм/л}$$

Изотонический



$$C_{\text{осм}} = C_M \cdot i, [\text{Осм/л}]$$

В медицинской практике применяют **изотонические растворы**.

Это растворы, осмотическое давление которых равно $\pi_{\text{(плазмы)}}$ (0,9 % NaCl – физраствор, 5% раствор глюкозы).

$$\pi_{\text{р-ра}} =$$

π

Растворы, у которых π больше, чем у π (плазмы), называются **гипертоническими**.

В медицине они применяются для очистки ран от гноя (2-3-10 % NaCl), для удаления аллергических отеков (до 25% CaCl_2 , 20 % – глюкоза), в качестве слабительных лекарств ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10% NaCl).

Гипертонический



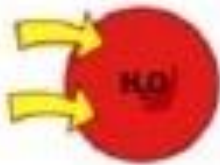
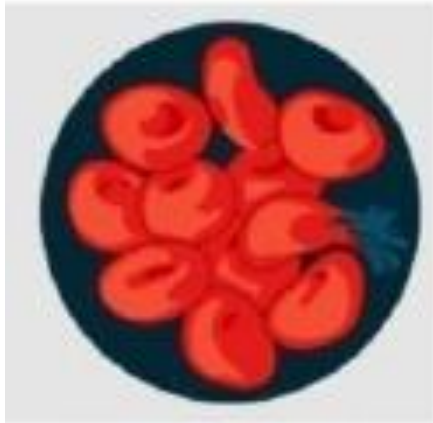
Экзоосмос (движение воды из клетки в плазму)
приводит к сморщиванию оболочки клетки вызывая **плазмолиз**

$\pi_{\text{р-ра}} >$

π

Растворы, у которых π меньше, чем у π (плазмы), называются **гипотоническими**. В медицине они для внутривенного введения не применяются.

Гипотонический раствор



$$\pi_{\text{р-ра}} <$$

$$\pi_{\text{плазмы}}$$

Эндоосмос (движение воды в клетку из плазмы) приводит к набуханию оболочки клетки с появлением напряженного состояния — **тургора**. При большой разнице концентраций происходит разрушение клеточной мембраны и **лизис** клетки, что является причиной **гемолиза**.

Значение осмоса

- ☐ упругость, тургор клеток
- ☐ эластичность тканей, форма органов
- ☐ усвоение пищи, образование лимфы, мочи, кала
- ☐ действие лекарств
- ☐ За счет осмоса вода в организме распределяется между кровью, тканями, клетками.

Методы, основанные на изучении коллигативных свойств растворов

- ❖ **осмометрия** — измерение π ,
- ❖ **криоскопия** — измерение $\Delta T_{\text{зам}}$ (р-ра),
- ❖ **эбулиоскопия** — измерение $\Delta T_{\text{кип}}$ (р-ра).

Применяются для определения :

- ✓ молекулярных масс различных веществ, чаще всего биополимеров (белков);
- ✓ суммарной концентрации всех растворенных частиц;
- ✓ изотонического коэффициента, степени и константы диссоциации.

- **Криоскопическому методу** исследования отдается предпочтение, поскольку температуру замерзания можно измерить с большой точностью и при низких температурах не происходит изменений в структуре растворенных веществ и растворителя.
- При выборе растворителя предпочтение следует отдавать растворителю с большей криоскопической константой.